



10/531690

PCT/PL03/00066

# ZAŚWIADCZENIE

SECO/WARWICK Sp. z o.o.  
Świebodzin, Polska

Politechnika Łódzka  
Łódź, Polska

RECEIVED	
14 JAN 2004	
WIPO	PCT


złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 21 października 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu.”

Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 21 października 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-356754.

Warszawa, dnia 02 kwietnia 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

  
mgr Jowita Mazur  
Specjalista

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu

Przedmiotem wynalazku jest mieszanina do nawęglania w podciśnieniu wyrobów stalowych, głównie elementów maszyn, pojazdów i wszelkich urządzeń mechanicznych stosowana w piecach próżniowych.

Znany jest z patentu amerykańskiego 5 702 540 proces gdzie wsad, obrabiany jest w próżni w obecności nośnika węgla, którym są nienasycone węglowodory alifatyczne, przy czym ciśnienie w komorze nie może być większe od 1 kPa.

Inny patent amerykański, 6 187 111, jako nośnika węgla używa etylenu gazowego przy czym w komorze musi być ciśnienie rzędu 1-10 kPa a wsad musi mieć temperaturę od 900 do 1100°C.

Znany jest także patent EPO 0 882 811, gdzie nośnikiem węgla jest węglowodór zawierający węgiel i wodór w ścisłej proporcji 1:1.

Dla osiągnięcia pożądanego efektu nawęglania nośnik węgla – etylen lub acetylen dozowany jest w etapie nawęglania do gorącej komory pieca próżniowego w sposób ciągły lub okresowo. Nośnik węgla może być dozowany równocześnie z innymi gazami chemicznie obojętnymi, np. azotem, argonem lub aktywnymi, np. wodorem, w celu regulacji wydajności i czystości procesu nawęglania a także nośnikami azotu aktywnego, np. amoniakiem w celu węgloazotowania stali.

Istotą wynalazku jest mieszanina do nawęglania w podciśnieniu, w skład której wchodzi nośnik węgla w postaci dwóch węglowodorów nienasyconych w proporcji objętościowej od 0,1 do 2,00, korzystnie 0,15 do 2,0. Najkorzystniej jest aby nośnikiem węgla był etylen i acetylen. Nośnik węgla może być ponadto zmieszany z wodorem lub też amoniakiem. W przypadku mieszania nośnika węgla z wodorem, powinna być zachowana proporcja objętościowa od 0,7 do 1,. W przypadku amoniaku, proporcja ta wynosi od 0,7 do 5,0

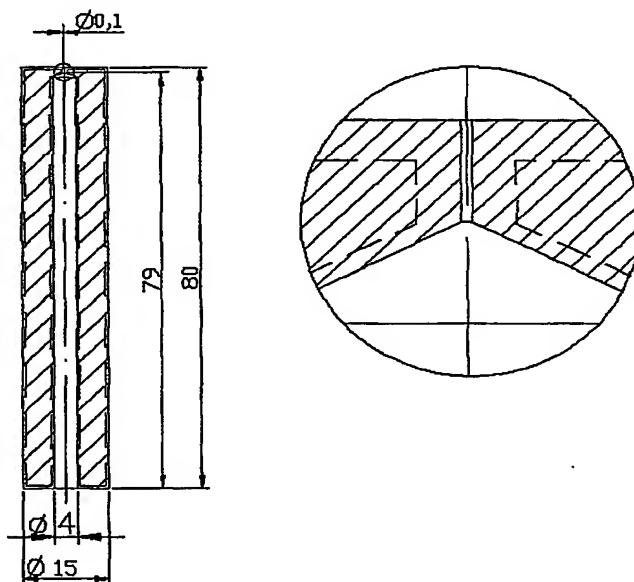
Mieszanina według wynalazku charakteryzuje się synergicznym efektem równomiernego nawęglania elementów o skomplikowanych kształtach, a zwłaszcza zawierających wąskie, głębokie, otwory o złożonych kształtach i zagłębieniach oraz skuteczną eliminacją produktów ubocznych reakcji nawęglania próżniowego stali takich jak sadza lub smoła.

Mieszaninę do nawęglania w podciśnieniu według wynalazku w jednym z możliwych zastosowań obrazują poniższe przykłady:

#### Przykład 1

Do komory pieca próżniowego o wymiarach 200x200x400 mm załadowano elementy ze stali niskowęglowej o łącznej powierzchni  $0,4 \text{ m}^2$ , w tym trzy próbki kontrolne ze stali 16CrMn5 zawierające głębokie, wąskie otwory o złożonym kształcie. Po nagrzaniu ich w próżni do temperatury  $950^\circ\text{C}$  wprowadzono do komory pieca nośnik węgla zawierający etylen i acetylen w proporcji objętościowej 1 zmieszany z wodorem w proporcji objętościowej 1,17 ze stałą wydajnością 190 l/godzinę, utrzymując wewnątrz komory pulsujące ciśnienie w przedziale od 3 do 8 mbar. Elementy stalowe wygrzewano w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  w tej atmosferze przez 20 minut a następnie w próżni

przez 10 minut, po czym ochłodzono je w próżni do temperatury pokojowej. Na wszystkich powierzchniach próbek, z których jedną pokazuje poniższy rysunek, w tym również w całym przekroju głębokiego otworu o złożonym kształcie stwierdzono wytworzenie warstwy nawęglonej o jednorodnej strukturze perlitycznej bez wydzielen węglików wtórnych i jednakowej grubości  $0,44 \pm 0,05$  mm, wyznaczonej wg kryterium struktury granicznej zawierającej 50% perlitu i 50% ferrytu. Na powierzchniach elementów nawęglonych i we wnętrzu komory pieca nie stwierdzono śladów sadzy ani smoły.



## Przykład 2

Do komory pieca próżniowego o wymiarach 200x200x400 mm załadowano elementy ze stali niskowęglowej o łącznej powierzchni  $0,4 \text{ m}^2$ , w tym trzy próbki kontrolne wykonane ze stali 17CrNi zawierające głębokie, wąskie otwory o złożonym kształcie. Po nagraniu ich w próżni do temperatury  $950^\circ\text{C}$  wprowadzono nośnik węgla zawierający etylen i acetylen w proporcji

objętościowej 1,83 zmieszany z wodorem w proporcji objętościowej 1,45 ze stałą wydajnością 208 l/godzinę utrzymując wewnątrz komory pulsujące ciśnienie w przedziale od 3 do 8 mbar. Elementy stalowe wygrzewano w temperaturze 950°C w tej atmosferze przez 20 minut a następnie w próżni przez 30 minut poczym ochłodzono je szybko do temperatury pokojowej w azocie o ciśnieniu podwyższonym do 6 bar. Na wszystkich powierzchniach próbek, w tym również w całym przekroju głębokiego otworu o złożonym kształcie stwierdzono wytworzenie nawęglonej o jednorodnej strukturze martenzytycznej bez wydzielen węglików wtórnych i jednakowej grubości i 0,46 +/- 0,05 mm, wyznaczonej wg kryterium minimalnej twardości granicznej - 500 HV<sub>01</sub>. Na powierzchniach elementów nawęglonych i we wnętrzu komory pieca nie stwierdzono śladów sadzy ani smoły.

*mgr Helena Nisztuk*  
Rzecznik patentowy  
Wpis UP BP nr 2300

### Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu z zastosowaniem węglowodorów, *znamienna tym*, że w jej skład wchodzi nośnik węgla w postaci dwóch węglowodorów nienasyconych w proporcji od 0,1 do 2,0, przy czym nośnik ten może być jeszcze mieszany z innymi czynnikami modyfikującymi proces nawęglania.
2. Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu według zastrz.1, *znamienna tym*, że korzystnie jest aby proporcja węglowodorów wynosiła 0,15 do 2,0.
3. Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu, według zastrz.1, *znamienna tym*, że najkorzystniej jest aby nośnik węgla był mieszaniną etylenu i acetyleny.
4. Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu, według zastrz.1 *znamienna tym*, że nośnik węgla może być zmieszany z wodorem w proporcji 0,7 do 1,6.
5. Mieszanina do nawęglania w podciśnieniu według zastrz.1 *znamienna tym*, że nośnik węgla może być zmieszany z amoniakiem w proporcji 0,7 do 5,0.

*mgr Helena Nisztuk*  
Rzecznik patentowy  
Wpis UP RP nr 2300

Jolanta Pácewicz-Johansson  
Sworn translator  
of the English language  
ul. Michałowskiego 49  
65-140 Zielona Góra  
tel.: + 48 68 324-30-89  
fax: +48 68 320 90 226  
e-mail: pacewicz@ctinet.pl

**TRANSLATED FROM POLISH**

**PATENT OFFICE OF THE REPUBLIC OF POLAND**

*-national emblem of the Republic of Poland-*

**C E R T I F I C A T E**

**SECOWARWICK Sp. z o.o. (Limited liability company)**  
**Świebodzin, Poland**

**Łódź University of Technology**  
**Łódź, Poland**

on 21<sup>st</sup> October 2002 submitted at the Patent Office of the Republic of Poland an application for a patent for the invention "A mixture for under-pressure carburizing".

This description of the invention, claims and drawings enclosed to the certificate are a true copy of the documents submitted together with the application on 21<sup>st</sup> October 2002.

The application was filed under the number P-356754.

Warsaw, 2<sup>nd</sup> April 2003.

*Signed:*

**PRESIDENT**

Per proxy /-/ Jowita Mazur

**Specialist**

*Sticker with a raised seal with the national emblem of the Republic of Poland and the inscription: Patent Office of the Republic of Poland.*

*The pages of the document are bound with a white and red ribbon.*

*Jolanta Pácewicz-Johansson*

### Mixture for under-pressure carburizing

The object of the present invention relates to a mixture used in vacuum furnaces for under-pressure carburizing of steel products, mainly parts of machines, vehicles and all sorts of mechanical apparatuses.

From the US Patent 5,702,540 a process is known, in which a charge is processed under vacuum in the presence of a carbon carrier which contains unsaturated aliphatic hydrocarbons, where the pressure in the chamber shall not be higher than 1 kPa.

Another US Patent, 6,187,111, uses gaseous ethylene as the carbon carrier and the pressure in the chamber shall be within the range of 1 to 10 kPa, whereas the charge shall have the temperature between 900°C and 1100°C.

The patent EPO 0,882,811 is also known in which the carbon carrier is a hydrocarbon with a strict 1:1 carbon-to-hydrogen ratio.

To obtain the required carburizing result the carbon carrier, ethylene or acetylene, is introduced to a hot vacuum furnace chamber during the carburizing stage either in a continuous or a pulse manner. The carbon carrier can be introduced together with other chemically inert gases, e.g. nitrogen, argon, or active gases, e.g. hydrogen, in order to control the efficiency and cleanness of the carburizing process, as well as with active nitrogen carriers, e.g. ammonia, for carbonitriding of steel.

The main point and essence of the present invention is the mixture for under-pressure carburizing, which contains the carbon carrier in the form of two unsaturated hydrocarbons, having the volume ratio from 0.1 to 2.00, preferably from 0.15 to 2.0. The carbon carrier is preferably ethylene and acetylene. The carbon carrier can be further mixed with hydrogen or also with ammonia. In the case of mixing the carbon carrier with hydrogen, 0.7 to 1 volume by ratio should be maintained. For ammonia this ratio is 0.7 to 5.0.

The mixture according to the present invention is characterized by the effect of synergy of uniform carburizing of intricate shape workpieces, especially those with narrow and deep hollows of complicated shapes and recesses, and effective elimination of side-products of vacuum carburizing of steels such as soot and tar.

*Handwritten signature*



One of possible implementations of the mixture for under-pressure carburizing according to the present invention is illustrated by the following examples, while the surfaces of the samples are shown in the figure enclosed.

#### Example 1

A furnace chamber of the size 200x200x400 mm was charged with workpieces made of low carbon steel grades together with three samples made of 16CrMn5 with deep, narrow hollows of intricate shapes. The total surface area of the charge was 0.4 m<sup>2</sup>. After heating under vacuum up to 950°C the carbon carrier was introduced - comprising ethylene and acetylene in the volume ratio 1, mixed with hydrogen in the volume ratio 1,17 - with constant flow rate 190 l/hr and pressure pulse was generated in the furnace chamber within the range of 3 to 8 mbar. Steel workpieces were heated 20 minutes under this atmosphere at the temperature of 950°C, then under vacuum for 10 minutes and they were then cooled down to the ambient temperature. On the surface of all the samples including the entire cross section of the deep hollow of intricate shape, the carburizing layer was formed. The layer was of a uniform perlitic structure without precipitation of secondary carbides and of a uniform depth of  $0.44 \pm 0.05$  mm measured according to the limit structure of 50% perlite and 50% ferrite. No evidence of soot and tar was found either on the surface of workpieces after carburizing or in the furnace chamber interior.

#### Example 2

A furnace chamber of the size 200x200x400 mm was charged with workpieces made of low carbon steel grades together with three samples with made of 17CrNi with deep, narrow hollows of intricate shapes. The total surface area of the charge was 0.4 m<sup>2</sup>. After heating under vacuum up to 950°C the carbon carrier was introduced - comprising ethylene and acetylene in the volume ratio 1.83, mixed with hydrogen in the volume ratio 1,45 - with constant flow rate 208 l/hr and pressure pulse was generated in the furnace chamber within the range of 3 to 8 mbar. Steel workpieces were heated 20 minutes under this atmosphere at the temperature of 950°C, then under vacuum for 30 minutes, and then fast cooled to the ambient temperature under 6 bar nitrogen pressure. On the surface of all the samples including the entire cross section of the deep hollow of intricate shape, the carburizing layer was formed. The layer was of a uniform martensitic structure without precipitation of secondary carbides and of a uniform depth of  $0.46 \pm 0.05$  mm measured according to the minimum limit hardness of 500 HV<sub>01</sub>. No evidence of soot and tar was found either on the surface of workpieces after carburizing or in the furnace chamber interior.

*Barrada - Joraa*

*Signed and sealed:*

/-/ Helena Nisztuk, M.L.

Patent lawyer

Register RP UP No. 2300

356754

**CLAIMS:**

1. The mixture for under-pressure carburizing employing hydrocarbons **is characterized in that** it contains the carbon carrier in the form of two unsaturated hydrocarbons in the proportion from 0.1 to 2.0, where the said carbon carrier can be further mixed with other components modifying the carburizing process.
2. The mixture for under-pressure carburizing according to claim 1 **is characterized in that** it is beneficial and preferable to have the said hydrocarbons in the proportion of from 0.15 to 2.0.
3. The mixture for under-pressure carburizing according to claim 1 **is characterized in that** it is most beneficial and preferable if the said carbon carrier is a mixture of ethylene and acetylene.  
the said carbon carrier should preferably be a mixture of ethylene and acetylene
4. The mixture for under-pressure carburizing according to claim 1 **is characterized in that** the said carbon carrier can be mixed with hydrogen in the proportion from 0.7 to 1.6.
5. The mixture for under-pressure carburizing according to claim 1 **is characterized in that** the said carbon carrier can be mixed with ammonia in the proportion from 0.7 to 5.0.

*Signed and sealed:*

/-/ Helena Nisztuk, M.L.

Patent lawyer

Register UP RP No. 2300

Repertory No. 106103

I, Jolanta Pacewicz-Johansson, sworn translator of the English language in Zielona Góra, declare the above to be a true translation of the original Polish document presented to me. Payment has been received according to the agreed tariff.

Zielona Góra, 14<sup>th</sup> May, 2003.

PCT Application  
**PL0300066**



*Helena Nisztuk*  
[Circular stamp]